

SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Publication Number: 62-105134 (JP 62105134 A) , May 15, 1987

Inventors:

- NAGASHIMA TOSHIHARU
- JIN KUNIO
- MURAKAMI TAKESHI
- HANIYU TAKESHI

Applicants

- KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 60-245810 (JP 85245810) , October 31, 1985

International Class (IPC Edition 4):

- G03C-001/06

JAPIO Class:

- 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS--- Photography & Cinematography)

JAPIO Keywords:

- R002 (LASERS)
- R003 (ELECTRON BEAM)
- R004 (PLASMA)
- R042 (CHEMISTRY--- Hydrophilic Plastics)
- R115 (X-RAY APPLICATIONS)
- R116 (ELECTRONIC MATERIALS--- Light Emitting Diodes, LED)

Abstract:

PURPOSE: To obtain a material having excellent contrast and running characteristic of sensitivity by having a layer containing a specific tetrazolium compound in one layer and a backing layer containing a specific benzotriazole compound on the other side of the base.

CONSTITUTION: This photosensitive material has at least a photosensitive silver halide emulsion layer on one side of the base, contains the compound expressed by formula I in at least one of photograph constituting layers on the side having said emulsion layer and has the backing layer containing the compound expressed by formula II on the other side of the base. In formulas, R^(sup 1), R^(sup 3) denote a hydrogen atom or group of which the sigma value .sigma.p of Hammett exhibits a negative value, X^(sup -) denotes an anion. Y_(sub 1) and Y_(sub 2) denote a hydrogen atom or mercapto group, R_(sub 1) denotes a substituted or unsubstituted alkyl group, sulfo group, etc., A denotes a nitrogen atom, carbon atom, or oxygen atom, B denotes a nitrogen atom or carbon atom. The tetrazolium compound expressed by formula I is preferably used in an about 10mg-about 2g range per 1mol silver halide. (From: *Patent Abstracts of Japan*, Section: P, Section No. 626, Vol. 11,

No. 313, Pg. 127, October 13, 1987)

JAPIO

© 2004 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 2188234

⑫ 公開特許公報 (A) 昭62-105134

⑬ Int.Cl.
G 03 C 1/06

識別記号

庁内整理番号
A-8205-2H

⑭公開 昭和62年(1987)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑮発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯特願 昭60-245810

⑰出願 昭60(1985)10月31日

⑱発明者 永島 利晴 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑲発明者 神国夫 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ⑳発明者 村上健 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉑発明者 羽生武 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
 ㉒出願人 小西六写真工業株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明細書

一般式〔Ⅰ〕

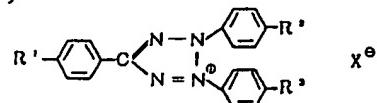
1. 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

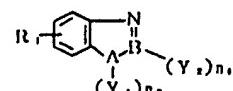
2. 特許請求の範囲

支持体の一方の側に少なくとも感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層を有する側の写真構成層の少なくとも一層中に下記一般式〔Ⅰ〕で表わされる化合物を含有し、かつ支持体の他方の側に下記一般式〔Ⅱ〕で表わされる化合物を含有するバックリング層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

一般式〔Ⅰ〕



(式中、R^{1'}、R^{2'}、R^{3'}は水素原子若くはハメットのシグマ値(σ_p)が負の値を示す基を表し、X^eはアニオンを表す。)



(式中、Y₁およびY₂は水素原子またはメルカプト基を表わし、R₁は、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはアルコキシ基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカブト基またはスルホ基を表わす。

また、Aは窒素原子、炭素原子または酸素原子を表わし、Bは窒素原子または炭素原子を表わす。Aが炭素原子を表わすときはn₁は2であり、Aが窒素原子を表わすときはn₁は1でありAが酸素原子を表わすときはn₁は0である。

また、Bが炭素原子を表わすときはn₂は1であり、Bが窒素原子を表わすときはn₂は0である。)

以下余白

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に現像ランニング安定性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料の製造方法に関する。

[従来の技術]

写真用製版過程には、逆続階調の原稿を網点画像に変換する工程すなわち逆続階調の濃度変化を該濃度に比例する面積を有する網点の集合体に変換する工程および該工程で得られた網点画像をより鮮鋭度の良好な網点画像に変換する工程、すなわち返し工程などが含まれている。

これらの工程に使用される感光材料は、良好な網点品質を得る必要から高いコントラストを有することが不可欠とされている。

このような特性を得る方法として、従来から比較的微粒子で粒子径分布が狭く、かつ塩化銀含有率の高い塩臭化銀乳剤よりなる感光材料を亜硫酸イオン濃度が非常に小さいアルカリハイドロキノン現像液で処理する方法、所謂リス現像法が知ら

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、上記の如き技術においては、テトラゾリウム化合物を含有させた感光材料を自動現像機で処理を続けていくと感度の上昇やコントラストの低下を生じ、いわゆるランニング安定性に欠けているという欠点をもっていた。

本発明の目的は、硬調で、しかも現像処理を繰りした場合のコントラストおよび感度の劣化が改善されたランニング特性の優れたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、前記課題に対し、種々検討を重ねた結果、支持体の一方の側に少なくとも感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層を有する写真構成層の少なくとも一層中に下記一般式(I)で表わされる化合物を含有し、かつ支持体の他方の側に下記一般式(II)で表わされる化合物を含有するバッキング層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により前記目的を達成し得ることを見出だした。

れている。

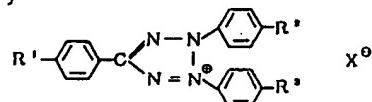
しかし、この方法を用いると現像液中の亜硫酸イオン濃度が小さい為保恒性が極めて悪く、かつハイドロキノン單体主薬を用いるのに現像速度が遅く迅速処理ができないという欠点を有していた。

従って、保恒性が良好で迅速処理可能な超加成性現像主薬を含有し、比較的高濃度の亜硫酸塩を含有する所謂P.Q型あるいはM.Q型の現像液による処理によって高いコントラストが得られる新規な感光材料の開発が望まれている。

この新規な感光材料に関するものの1つとして、テトラゾリウム化合物を支持体上のハロゲン化銀乳剤層を含む親水性コロイド層中に含有させ、これを超加成性型現像液で処理する技術が、例えば特開昭52-18317号、同53-17719号および同53-17720号公報に開示されている。

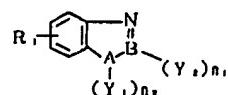
これらのテトラゾリウム化合物を含有する感光材料を超加成性現像液で処理し、高いコントラストを有する銀画像を得る方法は従来技術に対して極めて画期的技術とができる。

一般式(I)



(式中、R'、R⁺、R²は水素原子若くはハメットのシグマ値(σ_p)が負の値を示す基を表し、X[⊖]はアニオンを表す。)

一般式(II)



(式中、Y₁およびY₂は水素原子またはメルカプト基を表わし、R₁は、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルケニル基、アリール基もしくはアルコキシ基、または水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、ヒドロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカブ

ト基またはスルホ基を表わす。

また、Aは窒素原子、炭素原子または酸素原子を表わし、Bは窒素原子または炭素原子を表わす。△が炭素原子を表わすときはn₁は2であり、△が窒素原子を表わすときはn₁は1であり△が酸素原子を表わすときはn₁は0である。

また、Bが炭素原子を表わすときはn₂は1であり、Bが窒素原子を表わすときはn₂は0である。)

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明において、一般式(1)で示されるトリフェニルテトラゾリウム化合物のフェニル基の置換基R₁、R₂、R₃は水素原子もしくは電子吸引性度を示すハメットのシグマ値(σ_p)が負のもの、すなわち電子供与性基であることが必要である。

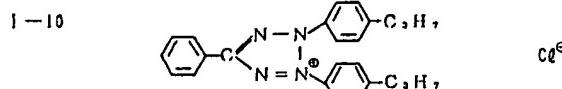
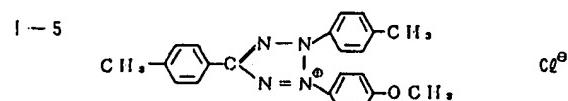
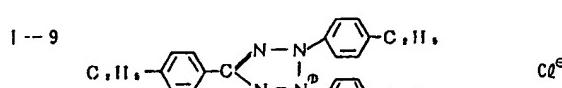
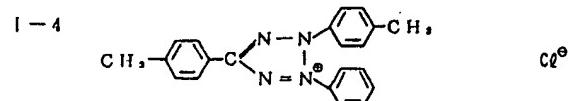
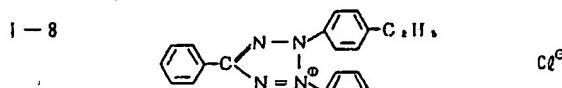
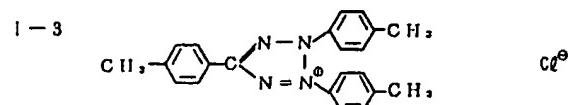
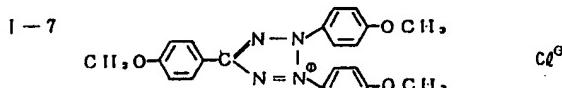
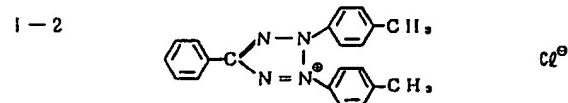
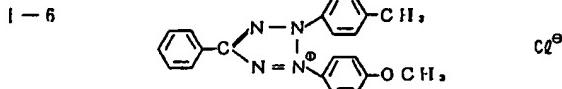
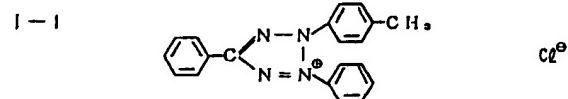
フェニル置換におけるハメットのシグマ値は多くの文献、例えばジャーナル オブ メディカルケミストリー (Journal of Medical Chemistry) 第20巻、304頁、1977年、記載のC.ハンシュ(C. Hansch)等の報文等に見ることができ、負のシグマ値を有する基としては、例えばメチル基($\sigma_p =$

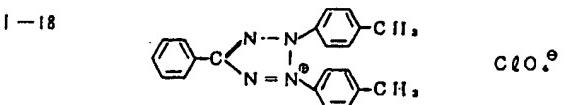
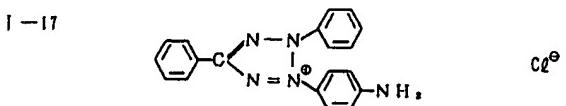
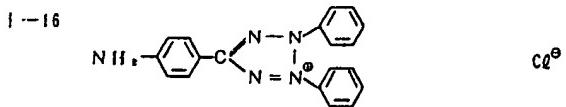
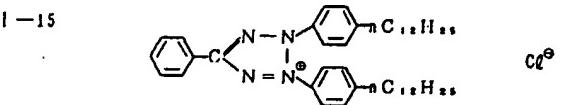
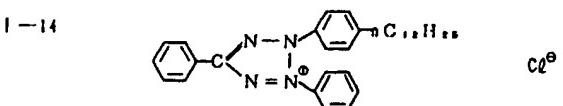
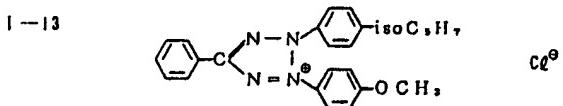
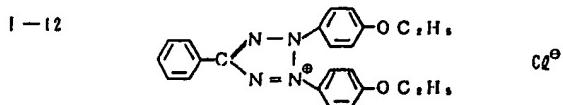
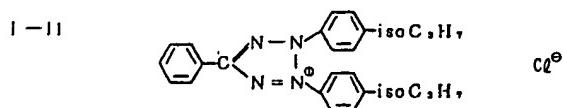
-0.17、以下いづれも σ_p 値)、エチル基(-0.15)、シクロプロピル基(-0.21)、n-プロピル基(-0.13)、iso-プロピル基(-0.15)、シクロブチル基(-0.15)、n-ブチル基(-0.16)、iso-ブチル基(-0.20)、n-ベンチル基(-0.15)、シクロヘキシル基(-0.22)、アミノ基(-0.66)、アセチルアミノ基(-0.15)、ヒドロキシル基(-0.37)、メトキシ基(-0.27)、エトキシ基(-0.24)、プロポキシ基(-0.25)、ブトキシ基(-0.32)、ペントキシ基(-0.34)等が挙げられ、これらはいずれも本発明の一般式(1)の化合物の置換基として有用である。

以下本発明に用いられる一般式(1)で表わされる化合物の具体例を挙げるが、本発明の化合物は、これに限定されるものではない。

以下余白

(例示化合物)





本発明に用いられるテトラゾリウム化合物は、例えばケミカル・レビュー(Chemical Reviews)第55巻、第335~483頁に記載の方法に従って容易に合成することができる。

本発明のテトラゾリウム化合物は、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に含有されるハロゲン化銀1モル当り約1mg以上約10gまで、好ましくは約10mg以上約2gの範囲で用いられるのが好まし

い。

本発明に使用するテトラゾリウム化合物は、単独で用いることにより好ましい特性を得ることができるが、複数をいかなる比率で組み合わせても好ましい特性を劣化させることはない。

本発明の好ましい一つの実施態様として、本発明に係わるテトラゾリウム化合物をハロゲン化銀乳剤層中に添加することが挙げられる。また本発明の別の好ましい実施態様においては、ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接することが挙げられる。また本発明の別の好ましい実施態様においては、ハロゲン化銀乳剤層に直接隣接する親水性コロイド層、または中間層を介して隣接する親水性コロイド層に添加される。

また別の態様としては、本発明に係わるテトラゾリウム化合物を適当な有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類やエーテル類、エステル類等に溶解してオーバーコート法等によりハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化銀乳剤層側の最外層になる部分に直接塗布してハロゲン化銀写真感光材料に含有せしめてもよい。

次に前記一般式(I)で表わせる化合物の代表

的具体例を挙げるが本発明はこれらに限定されるものではない。

(例示化合物)

- (II-1) ベンゾトリアゾール
- (II-2) 5-メチルベンゾトリアゾール
- (II-3) 5-クロルベンゾトリアゾール
- (II-4) 5-ニトロベンゾトリアゾール
- (II-5) 5-エチルベンゾトリアゾール
- (II-6) ヒドロキシカルボニルベンゾトリアゾール
- (II-7) 5-ヒドロキシベンゾトリアゾール
- (II-8) 5-アミノベンゾトリアゾール
- (II-9) 5-スルホンベンゾトリアゾール
- (II-10) 5-シアノベンゾトリアゾール
- (II-11) 5-メトキシベンゾトリアゾール
- (II-12) 5-エトキシベンゾトリアゾール
- (II-13) 5-メルカブトベンゾトリアゾール
- (II-14) ベンズイミダゾール
- (II-15) 5-スルホベンズイミダゾール
- (II-16) 5-メトキシベンズイミダゾール

- (II-17) 5-クロロベンズイミダゾール
- (II-18) 5-ニトロインダゾール
- (II-19) 6-ニトロインダゾール
- (II-20) 5-スルホインダゾール
- (II-21) ベンズオキサゾール
- (II-22) 2-メルカブト-5-スルホベンズ
イミダゾール

(II-23) 2-メルカブトベンズオキサゾール
本発明に用いられる前記一般式〔II〕の化合物の使用量は、支持体で区分された逆面上のハロゲン化銀使用量、前記一般式〔I〕の化合物量、パッキング層の塗設方法等によって左右され、一概には言えず、適時、適当量使用するのが好ましいが、一般的には、ハロゲン化銀感光材料1~10mg、0.1mg~1gが好ましく、1mg~100mgの範囲が特に好ましい。

本発明におけるパッキング層とは支持体のハロゲン化銀乳剤層を塗設した面とは逆面上に塗設された層の総称であり、逆面上の下引き層も包含する。

また、該下引き層は通常、表面を化学的ないし物理的に処理することができる。該処理としては薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理などの表面活性化処理が挙げられる。

前記の一般式〔II〕の化合物をパッキング層に添加する方法としては、水溶液の形で添加させる方法の他に例えば米国特許第3,440,049号に記載された方法、すなわちアルカリ溶液に溶かして親水性コロイド層塗布液に加える方法、または米国特許第3,676,137号に記載のある高沸点有機溶媒に溶かしてから上記親水性コロイド層中に分散させる方法、さらには水溶性有機溶媒、例えばメタノール、アセトン、ジメチルホルムアルデヒド、エチレンギリコール、ジオキサン等に溶かして親水性コロイド層塗布液に添加する方法等を適用することができる。

本発明におけるパッキング層は1層でも、2層以上であってもよく、本発明の一般式〔II〕の化

本発明の一般式〔II〕の化合物は、パッキング層の少なくとも1層に含有されればよいが、その効果はパッキング層に含有せしめた時にのみ特異的に得られるものであり、逆面上にある乳剤層、あるいはその他の層に添加しても本発明の効果を得ることができない。

前記下引き層とは、疎水性の支持体上に親水性層を塗設するのにあらかじめ支持体上に単層あるいは複数層を支持体に塗設した層を意味し、いかなる種類の下引き層であってもよい。その例としては特開昭49-3972号公報等記載のポリヒドロキシベンゼン類を含む有機溶剤系での下引き加工層、特開昭49-11118号、同52-104913号、同59-19941号、同59-19940号、同59-18945号、同51-112326号、同51-117617号、同51-58469号、同51-114120号、同51-121323号、同51-123139号、同51-114121号、同52-139320号、同52-65422号、同52-109923号、同52-119919号、同55-65949号、同57-128332号、同59-19941号各公報等に記載の水系ラテックス下引き加工層が挙げられる。

合物はこれらのパッキング層の内の少なくとも1層に含有されなければならない。該パッキング層は一般的なハレーション防止層、あるいはフィルター層として用いることができる。

パッキング層をハレーション防止層、フィルター層として用いる場合使用するフィルター染料、あるいはハレーション防止その他種々の目的で用いられる染料には、トリアリル染料、オキサノール染料、ヘミオキサノール染料、メロシアニン染料、シアニン染料、ステリル染料、アゾ染料が含まれる。なかでもオキサノール染料、ヘミオキサノール染料およびメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は西獨特許第616,007号、英國特許第584,609号、同1,177,429号、特公昭26-17777号、同39-22069号、同54-38129号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同49-129537号、同50-28827号、同52-108115号、同51-185038号、同59-24845号、米国特許第1,878,961号、同1,884,035号、同1,912,797号、同2,098,891号、同2,150,695号、同2,274,782号、同2,

298,731号、同2,409,812号、同2,451,484号、同2,527,583号、同2,533,472号、同2,865,752号、同2,956,879号、同3,094,418号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,260,601号、同3,282,699号、同3,409,433号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同3,865,817号、同4,070,352号、同4,071,312号、P B レポート74175号、フォトグラフィック アブストラクト(Photo.abstr.) 1_28('21) 等に記載されたものである。

本発明のハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料に用いられる支持体には、 α -オレフィンポリマー(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ブテン共重)等をラミネートした紙、合成紙等の可挠性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネイト、ポリアミド等の半合成または合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可挠性支持体、金属などが含まれる。

同3,312,553号、英國特許第861,414号、同1,038,189号、同1,005,784号各明細書、特公昭42-26845号公報などに記載されている。

蛋白質としては、アルブミン、カゼイン、セルロース誘導体としてはヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースの磷酸エステル、たんぱく誘導体としてはアルギン酸ソーダ、でん粉誘導体が好ましい。

前記ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマーとしてはゼラチンにアクリル酸、メタアクリル酸それらのエステル、アミドなどの誘導体、アクリロニトリル、ステレンなどの如きビニル系モノマーの單一(ホモ)または共重合体をグラフトさせたものを用いることができる。ことに、ゼラチンとある程度相溶性のあるポリマー例えばアクリル酸、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ヒドロキシアルキルメタアクリレート等の重合体とのグラフトポリマーが好ましい。これらの例は、米國特許第2,763,625号、同2,831,767号、同2,956,884号などに記載されている。

本発明に用いるバインダーとしてはゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、セルロース誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、单一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ゼラチンとしては石炭処理ゼラチンのほか酸処理ゼラチン、ピュレチン オブ ソサエティー オブ ジャパン(Bull.Soc.Sci.Phot.Japan)No.16, 30頁(1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、またゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。ゼラチン誘導体としては、ゼラチンに例えば酸ハライド、酸無水物、イソシアナート類、プロモ酢酸、アルカンサルトン類、ビニルスルホンアミド類、マレインイミド化合物類、ポリアルキレオンキシド類、エポキシ化合物類等種々の化合物を反応させて得られるものが用いられる。その具体例は米國特許第2,614,928号、同3,132,945号、同3,186,846号、

代表的な合成親水性高分子物質は、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分のアセタール、ポリ-N-ビニルビロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルビラゾール等の單一あるいは共重合体等であり、例えば西独特許出願(OLS)2,312,708号、米國特許第3,620,751号、同3,879,205号各明細書、特公昭43-7561号公報に記載のものである。

次に、本発明の感光材料に用いられるハロゲン化銀について述べる。

ハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いる事ができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法およびアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、粗粒子をつくった後成長させてもよい。粗粒子をつくる方法と成長させる方法は

同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イオンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合液内のpH、PAGをコントロールしつつ逐次同時に添加する事により、生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。成長後にコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、その製造時に、必要に応じてハロゲン化銀溶剤を用いて、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズ、粒子の形状、粒子サイズ分布および粒子の成長速度をコントロールすることができる。

ハロゲン化銀溶剤としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素、イ置换チオ尿素等のチオ尿素誘導体、イミダゾール誘導体を挙げることができる。チオエーテルに関しては、米国特許第3,27

Arch Disclosure)17643号記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子内において均一なハロゲン化銀組成分布を有するものでも、粒子の内部と表面層とでハロゲン化銀組成が異なるコア/シェル粒子であってもよい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。また、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(粒子サイ

1,157号、同3,790,387号、同3,574,628号等を参考にする事ができる。

溶剤の使用量は、溶剤がアンモニア以外の場合は反応溶液 10^{-3} ~ 1.0 重量%、特に 10^{-2} ~ 10^{-1} 重量%が好ましい。アンモニアの場合は任意に選ぶ事ができる。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程および/または成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(を含む錯塩)、ロジウム塩(を含む錯塩)および鉄塩(を含む錯塩)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属性イオンを添加し、粒子内部におよび/または粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元的雰囲気におくことにより、粒子内部および/または粒子表面に還元増殖核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ ディスクロジャー(Rese

ズは投影面積と等しい面積の円の直徑を表わす)は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましいが、特に好ましいのは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

ハロゲン化銀乳剤は、いかなる粒子サイズ分布を持つものを用いても構わない。粒子サイズ分布の広い乳剤(多分散乳剤と称する)を用いてもよいし、粒子サイズ分布の狭い乳剤(單分散乳剤と称する)を用いてもよい。ここでいう單分散乳剤とは、粒径の分布の標準偏差を平均粒径で割ったときに、その値が0.20以下のものをいう。ここで粒径は球状のハロゲン化銀の場合はその直徑を、球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算したときの直徑を示す。)を単独又は数種類混合してもよい。また、多分散乳剤と單分散乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、酸黃增感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴

金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、例えば英國特許第618,061号、同1,315,755号、同1,396,696号、特公昭44-15748号、米國特許第1,574,944号、同1,623,499号、同1,673,522号、同2,278,947号、同2,399,083号、同2,410,689号、同2,419,974号、同2,448,060号、同2,487,850号、同2,518,698号、同2,521,925号、同2,642,361号、同2,694,637号、同2,728,668号、同2,739,060号、同2,743,182号、同2,743,183号、同2,983,609号、同2,983,610号、同3,021,215号、同3,026,203号、同3,297,446号、同3,297,447号、同3,361,564号、同3,411,914号、同3,554,757号、同3,565,631号、同3,565,633号、同3,591,385号、同3,656,955号、同3,761,267号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,891,446号、同3,901,714号、同3,904,415号、同3,930,867号、同3,984,249号、同4,054,457号、同4,087,740号、

リサーチ ディスクロージャー(Research Disclosure) 12008号、同13452号、同13654号、ザ セオ

れらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用出来る。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核およびこれらの核に脂環式炭化水素環が融合した核：およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベシゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などである。これらの核は炭素原子上で置換されても良い。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核、チオバカルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用す

リー オブ ザ フォトグラフィック プロセス(T. H. James著、The Theory of the Photographic Process, 4th Ed. Macmillan, 1977) pp67～76等に記載の化学増感剤や増感方法を用いて増感することが好ましい。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所要の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させててもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサンノール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素である。こ

ることが出来る。

青感光性ハロゲン化銀乳剤層に用いられる有用な増感色素としては、例えば西独特許929,080号、米國特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,658,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英國特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号等に記載されたものを挙げることができる。また緑感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米國特許1,939,201号、同2,072,908号、同2,139,149号、同2,945,763号、英國特許505,979号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその代表的なものとして挙げができる。さらに、赤感光性ハロゲン化銀乳剤に用いられる有用な増感色素としては、例えば米國特許2,269,234号、同2,270,378号、同2,442,710号、同2,454,629号、同2,776,280号等に記載されている如きシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素をその

代謝的なものとして挙げることができる。

さらにまた米国特許2,213,995号、同2,493,748号、同2,519,001号、西独特許929,080号等に記載されている如きシアニン色素または複合シアニン色素を疎感光性ハロゲン化銀乳剤または赤感光性ハロゲン乳剤に有利に用いることができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよい。増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は、特公昭43-4932号、同43-4933号、同43-4936号、同44-32753号、同45-25831号、同45-26474号、同46-11627号、同46-18107号、同47-8741号、同47-11114号、同47-25379号、同47-37443号、同48-28293号、同48-38406号、同48-38407号、同48-38408号、同48-41203号、同48-41204号、同49-6207号、同50-40662号、同53-12375号、同54-34535号、同55-1569号、特開昭50-33220号、同50-33828号、同50-38528号、同51-17127号、同51-115820号、同51-135528号、同51-15127号、同52-23931号、同52-51932号、同52-10

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカブリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、および/または化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカブリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

カブリ防止剤、安定剤としては、米国特許第2,713,541号、同2,743,180号、同2,743,181号に記載されたベンタザインデン類、米国特許第2,716,062号、同2,444,607号、同2,444,605号、同2,756,147号、同2,835,5811号、同2,852,375号、リサーチ ディスクロージャー(Research Disclosure)14851号に記載されたテトラザインデン類、米国特許第2,772,164号に記載されたトリアザインデン類、および特開昭57-211142号に記載されたポリマー化アザインデン類等のアザインデン類；米国特許第2,131,038号、同3,342,596号、同3,954,478号に記載されたチアゾリウム塩、米国特許第3,148,067号に記載されたビリリウム塩、および

4916号、同52-104917号、同52-109925号、52-110618号、同54-80118号、同56-25728号、同57-1483号、同58-10753号、同58-91445号、同58-153926号、同59-114533号、同59-116645号、同59-116647号、米国特許第2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,508,443号、同3,578,447号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号各公報に記載されている。

増感色素とともに用いられる、それ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって強色増感を示す物質としては、例えば芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物(例えば、米国特許3,473,510号に記載のもの)、カドミウム塩、アザインデン化合物、含窒素異環基で置換されたアミノスチルベン化合物(例えば、米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの)などがある。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,835,721号に記載の組み合わせは特に有用である。

特公昭50-40665号に記載されたホスホニム塩等の4級オニウム塩類；米国特許第2,403,927号、同3,266,897号、同3,708,303号、特開昭55-135835号、同59-11047号に記載されたメルカブトテトラゾール類、メルカブトリアゾール類、メルカブトジアゾール類、米国特許第2,824,001号に記載されたメルカブトチアゾール類、米国特許第3,937,987号に記載されたメルカブトベンズチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、米国特許第2,843,491号に記載されたメルカブトオキサジアゾール類、米国特許第3,364,028号に記載されたメルカブトチアジアゾール類等のメルカブト置換ヘテロ環化合物類；米国特許第3,236,652号、特公昭43-10256号に記載されたカテコール類、特公昭56-44413号に記載されたレゾルシン類、および特公昭43-4133号に記載された没食子酸エster等のポリヒドロキシベンゼン類；西独特許第1,189,380号に記載されたテトラゾール類、米国特許第3,157,509号に記載されたトリアゾール類、米国特許第2,704,721号に記載されたベンズトリ

アゾール類、米国特許第3,287,135号に記載されたウラゾール類、米国特許第3,106,467号に記載されたピラゾール類、米国特許第2,271,229号に記載されたインダゾール類、および特開昭59-90844号に記載されたポリマー化ベンゾトリアゾール類等のアゾール類や米国特許第3,161,515号に記載されたビリミジン類、米国特許第2,751,297号に記載された3-ピラゾリドン類、および米国特許第3,021,213号に記載されたポリマー化ピロリドン即ちポリビニルピロリドン類等のヘテロ環化合物類：特開昭54-130929号、同59-137945号、同59-140445号、英国特許第1,356,142号、米国特許第3,575,699号、同3,649,267号等に記載された各種の抑制剤ブレカーサー；米国特許第3,047,393号に記載されたスルフィン酸、スルフォン酸誘導体；米国特許第2,566,263号、同2,839,405号、同2,488,709号、同2,728,663号に記載された無機塩類等がある。

さらに本発明に用いられる全ての親水性コロイド樹脂には必要に応じて各種写真用添加剤、例えば

(例えば、PBレポート、19,921、米国特許第2,950,197号、同2,964,404号、同2,983,611号、同3,271,175号の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの)、イソオキサゾール系(例えば、米国特許第331,609号明細書に記載のもの)、エポキシ系(例えば、米国特許第3,047,394号、西獨特許第1,085,663号、英國特許第1,033,518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの)、ビニールスルホン系(例えばPBレポート19,920、西獨特許第1,100,942号、同2,337,412号、同2,545,722号、同2,635,518号、同2,742,308号、同2,749,260号、英國特許第1,251,091号、特願昭45-54236号、同48-110996号、米国特許第3,539,644号、同第3,490,911号の各明細書に記載のもの)、アクリロイル系(例えば、特願昭48-27949号、米国特許第3,640,720号の各明細書に記載のもの)、カルボジイミド系(例えば、米国特許第2,938,892号、同4,043,818号、同4,061,499号の各明細書、特公昭46-38715号公報、特願昭49-15095号、明細書に記載のもの)、トリアジン系(例えば、

ゼラチン可塑剤、硬膜剤、界面活性剤、画像安定剤、紫外線吸収剤、アンチステイン剤、pH調整剤、酸化防止剤、帶電防止剤、増粘剤、粒状性向上剤、染料、モルダント、增白剤、現像速度調整剤、マット剤等を本発明の効果が損なわれない範囲内で使用することができる。

上記各種添加剤のうち、本発明に特に好ましく使用できるのとしては、可塑剤としては、例えば特開昭48-63715号、英國特許第1,239,337号、米国特許第306,470号、同2,327,808号、同2,759,821号、同2,772,166号、同2,835,582号、同2,860,980号、同2,865,792号、同2,904,434号、同2,960,404号、同3,003,878号、同3,033,680号、同3,173,790号、同3,287,289号、同3,361,565号、同3,397,988号、同3,412,159号、同3,520,694号、同3,520,758号、同3,615,624号、同3,635,853号、同3,640,721号、同3,656,956号、同3,692,753号、同3,791,857号等の各明細書に記載のものを好ましく用いることができる。

硬膜剤としては、アルデヒド系、アクリジン系

西獨特許第2,410,973号、同2,553,915号、米国特許第3,325,287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの)、高分子型(例えば、英國特許第822,061号、米国特許第3,623,878号、同3,396,029号、同3,226,234号の各明細書、特公昭47-18578号、同47-18579号、同47-48896号の各公報に記載のもの)、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系、(N-メチロール系；)の硬膜剤が単独または組み合わせて使用できる。有用な組み合わせ技術として、例えば西獨特許第2,447,587号、同2,505,746号、同2,514,245号、米国特許第4,047,957号、同3,832,181号、同3,840,370号の各明細書、特開昭48-43319号、同50-63062号、同52-127329号、特公昭48-32384号の各公報に記載の組み合わせが舉げられる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン化合物(例えば、特開昭48-2784号、米国特許第3,215,530号、同3,698,907号に記載のもの)、ブタジエン化合物(例えば、米国特許第4,045,229号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば、米国特許第3,7

05,805号、同3,707,375号、特開昭52-19029号に記載のもの)を用いることができる。さらに、米國特許第3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー(例えば、 α -ナフトール系のシアン色紫形成カブラー)や、紫外線吸収性のポリマー(例えば、特開昭58-111942号、同58-178351号、同58-181041号、同59-19945号、同59-23344号公報に記載のもの)などを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は特定の順に塗装されていてよい。

フィルター染料、あるいはイラジューション防止その他種々の目的で用いられる染料には、オキサノール染料、ヘミオキサノール染料、メロシアニン染料、シアニン染料、スチリル染料、アゾ染料が含有される。なかでもオキサノーヘル染料:ヘミオキサノール染料およびメロシアニン染料が有用である。用い得る染料の具体例は西獨特許第616,007号、英國特許第584,609号、同1,177,429号、特公昭26-7777号、同39-22069号、同54-38129号、特開昭48-85130号、同49-99820号、同49-11

ルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシルーアルキルタウリノン類、スルホコキハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエレンアルキルリン酸エステル類などのよう、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、磷酸エステル基等の酸性基を含むものが好ましい。

両性界面活性剤としては、例えばアミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸または磷酸エステル類、アルキルベタイン類、アミンオキシド類等が好ましい。

カチオン性界面活性剤としては、例えばアルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、および脂肪族または複素環を含むホスホニウムまたはスルホニウム塩類等が好ましい。

4420号、同49-129537号、同50-28827号、同52-108115号、同57-185038号、米國特許第1,818,981号、同1,884,035号、同1,912,797号、同2,098,891号、同2,150,695号、同2,274,782号、同2,298,731号、同2,409,612号、同2,461,484号、同2,527,583号、同2,533,472号、同2,885,752号、同2,956,879号、同3,094,418号、同3,125,448号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,260,601号、同3,282,699号、同3,409,433号、同3,540,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同3,865,817号、同4,070,352号、同4,071,312号、P Bレポート74175号各明細書、フォトグラフィックアブストラクト(Photo. Abstr.)1 28('21)等に記載されているものである。

蛍光増白剤としては、スチルベン系、トリアジン系、ピラゾリン系、クマリン系、アセチレン系の蛍光増白剤を好ましく用いることができる。

これらの化合物は水溶性のものでもよく、また不溶性のものを分散物の形で用いてよい。

アニオン性界面活性剤としては、例えばアルキ

ノニオン性界面活性剤としては、例えばサボニン(ステロイド系)、アルキレンオキサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリブロビレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類またはポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミンまたはアミド類、シリコーンのポリエチレンオキサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類等が好ましい。

マット剤としては、英國特許第1,055,713号、米國特許第1,939,213号、同第2,221,873号、同2,268,662号、同2,332,037号、同2,376,005号、同2,391,181号、同2,701,245号、同2,992,101号、同3,079,257号、同3,262,782号、同3,516,832号、同3,539,344号、同3,591,379号、同3,754,924号、同3,

767,448号等に記載されている有機マット剤、西獨特許2,592,321号、英國特許第760,775号、同1,260,772号、米國特許第1,201,905号、同2,192,241号、同3,053,662号、同3,062,849号、3,257,206号、同3,322,555号、同3,353,958号、同3,370,951号、同3,411,907号、同3,437,484号、同3,523,022号、同3,615,554号、同3,835,714号、同3,769,020号、同4,021,245号、同4,029,504号等に記載されている無機マット剤等を好ましく用いることができる。

耐化防止剤としては、英國特許第1,466,600号、リサーチ ディスクロージャー(Research Disclosure)15840号、同16258号、同16630号、米國特許第2,327,828号、同2,861,056号、同3,206,312号、同3,245,833号、同3,428,451号、同3,775,126号、同3,963,498号、同4,025,342号、同4,025,463号、同4,025,691号、同4,025,704号、等に記載の化合物を好ましく用いることができる。

さらに硬調化を助長する調子コントロール剤として、ポリエチレンオキサイド誘導体、リン4級

ら1秒の露光時間はもちろん、1マイクロ秒より短い露光、例えば陰極線管やキセノン閃光管を用いた100ナノ秒～1マイクロ秒の露光を用いることもでき、また1秒より長い露光を与えることも可能である。これらの露光は連続して行なわれても、間欠的に行なわってもよい。

本発明は、印刷用、X-レイ用、一般ネガ用、一般リバーサル用、一般ポジ用、直接ポジ用等の各種感光材料に適用することができるが、極めて高いコントラストを要求される印刷用感光材料に適用した場合特に著しい効果がえられる。

本発明の感光材料の現像処理には、公知の方法による黑白、カラー、反転などの各種現像処理を用いることができるが、高コントラストを与える印刷用感光材料のための処理を行う場合特に有効である。

以下実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

以下全文

塩化物、あるいはヒドラジン化合物等を用いることができる。

また、ポリマーラテックスをハロゲン化銀乳剤層、パッキング層に含有させ、寸法安定性を向上させる技術も本発明の態様とともに用いることができる。これらの技術は、例えば特公昭93-4272号、同39-17702号、同43-13482号、米國特許第2,376,005号、同2,763,625号、2,772,166号、同2,852,386号、同2,853,457号、同3,397,988号等に記載されている。

本発明の感光材料は、該感光材料を構成する乳剤層が感度を有しているスペクトル領域の電磁波を用いて露光できる。光源としては自然光(日光)、タンクステン電球、蛍光灯、水銀灯、キセノナーカ灯、炭素アーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポット、各種レーザー光、発光ダイオード光、電子線、X線、 γ 線、 α 線などによって励起された蛍光体から放出される光等、公知の光源のいずれをも用いることができる。

露光時間は通常カメラで用いられる1ミリ秒か

[実施例]

(基本乳剤液E-1の調製)

硝酸銀1モル当り 1.0×10^{-4} モルのペンタブロモジウムカリウム塩、塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを含有する水溶液と硝酸銀水溶液とをセラチン水溶液中に攪拌しつつ、40℃、25分間で同時に混合して平均粒径 $0.17\text{ }\mu\text{m}$ の塩臭化銀乳剤粒子(銀1モル当り塩臭化銀98%を含有)を形成した。

この乳剤に安定剤として6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンをハロゲン化銀1モル当り570mg加えた後、水洗、脱塩した。

これにハロゲン化銀1モル当り60mgの6-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加えた後、イオウ増感をした。イオウ増感後、安定剤として6-メチル-4ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次いで水にてハロゲン化銀1モル当り1gに仕上げて基本乳剤液E-1を調製した。

(乳剤添加用ラテックス(L)の作成)

水100に名糖液塗製KMD-S(デキストラン硫酸エステルナトリウム塩)を0.25kgおよび過硫酸アンモニウム0.05kg加えた液に液温81°Cで攪拌しつつ密闭容器気下でカーブチルアクリレート4.5kg、ステレン5.49kgおよびアクリル酸0.1kgの混合液を1時間かけて添加、その後か過硫酸アンモニウムを0.005kg加え更に1.5時間攪拌後、冷却、更にアンモニア水にてpHを6に合せた。得られたラテックス液をWhelan社製GF/Dフィルターでろ別し、水で50.5kgに仕上げ平均粒径約0.25μの单分散な乳剤液添加用ラテックス液(L)を作成した。

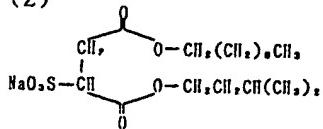
前記基本乳剤液にE-1を3分割し、ハロゲン化銀乳剤液P-1、P-2、およびP-3を下記の様に調整した。

(乳剤液P-1の調製)

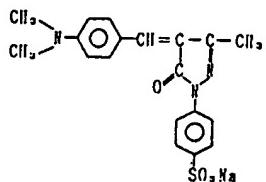
分割されたE-1液に下記化合物-Aを25g/kgモルを加えた後、0.5規定水酸化ナトリウム液を用いてpHを6.5に調整、次いで例示化合物(I-2)をハロゲン化銀1モル当り 3.3×10^{-3} モル

ゼラチン1kg中に純水100を加え、膨潤後40°Cで溶解、次いで塗布助剤として、下記化合物(Z)の1%水溶液を2.9L、下記化合物(N)を80g、マット剤として不定型シリカを20g、およびレゾルシノールを62g順次加え、更にクエン酸液でpH 5.4とした後、水にて17Lに仕上げて乳剤保護膜塗布液P-1を調製した。

化合物(Z)



化合物(N)



化合物(A)



次いでパッキング下層を塗布するのに用いるパッキング液B-1、B-2およびB-3液を下記の様にして調製した。

ル加え、更に、ハロゲン化銀1モル当りサボニン20%水溶液を14mL、ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウムを 1.5×10^{-3} モル/kgモル、例示化合物(I-2)を 1.7×10^{-3} モル/kgモル、前記乳剤液添加用ラテックス液(L)を43mL/kgモル、および増粘剤として、ステレン-マレイン酸共重合体水溶性ポリマーを1g/kgモルを順次加えて、ハロゲン化銀1モル当り1.34Lに仕上げて乳剤液P-1を調製した。

(乳剤液P-2の調製)

乳剤液P-1と同様であるが、例示化合物(I-2)および例示化合物(I-2)を添加せずに乳剤液P-2を調製した。

(乳剤液P-3の調製)

乳剤液P-1と同様であるが、例示化合物(I-2)を添加せずに乳剤液P-3を調製した。

次いで乳剤保護膜塗布液P-1を下記の様にして調製した。

(乳剤保護膜塗布液P-1の調製)

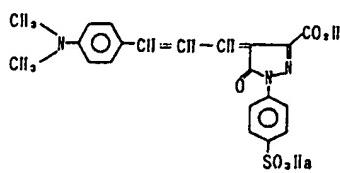
(パッキング液B-1の調製)

ゼラチン38kgを水に膨潤し、加温して溶解後、下記化合物(C-1)を1.6kg、(C-2)を310g、(C-3)を1.9kg、前記化合物(N)を2.9kg、水溶液にして加え、次にサボニンの20%水溶液を11L、下記一般式のラテックス液(固形分20%)/II)を25L加え更に、メタノール溶液として、下記化合物(C-4)を63g、および例示化合物(I-18)を270g加えた。この液に増粘剤として、ステレン-マレイン酸共重合体水溶性ポリマーを800g加え粘度調製、更にクエン酸水溶液を用いてpH 5.4に調製し、最後にグリオキザール144g加え、水にて960Lに仕上げてB-C塗布液B-1を調製した。

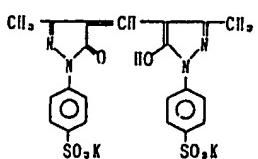
化合物(C-1)



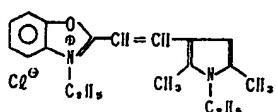
化合物(C-2)



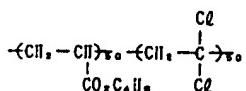
化合物(C-3)



化合物(C-4)



一般式ラテックス(20%W/V)液(HI)



前記保護膜塗布液P-2と同様であるが、この添加剤の他に例示化合物(HI-18)を750mg加えて、保護膜塗布液P-3を調製した。

(評価資料の作成)

前記の各塗布液を表-1に示す組み合わせで特開昭59-09941の実施例-1の下引き層を施したポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ100μ)上の両面に塗布し、評価資料No.1～No.5を作成した。下引き層を施設した支持体の一方の面上にパッキング下層をゼラチン乾燥重量が2g/m²になる様に塗布し、同時にその上部にパッキング保護膜層をゼラチン乾燥重量が1g/m²となる様に塗布した。次いで支持体の他の1面上に乳剤層をゼラチン乾燥重量が2g/m²、塗布量が4.3g/m²となる様に塗布し、その上部に乳剤保護膜層をゼラチン乾燥重量が1g/m²となる様に硬膜剤としてホルマリンを加えながら乳剤層と同時に塗布した。

得られた評価資料No.1～No.9を用いて以下の方法で評価を行なった。

(ランニング安定性の評価)

(B C 塗布液B-2の調製)

B C 塗布液B-1と同様であるが、例示化合物(HI-18)を加えずにB C 塗布液B-2を調製した。

(B C 塗布液B-3の調製)

B C 塗布液B-1と同様であるが、例示化合物(HI-18)のかわりに例示化合物(HI-2)を170g加えてB C 塗布液B-3を調製した。

次いでパッキング層の保護膜層塗布用として保護膜塗布液P-2およびP-3を下記の様にして調製した。

(保護膜塗布液P-2の調製)

ゼラチン50kgを水に膨潤し、加温溶解後、2-スルホネートーコハク酸ビス(2-エチルヘキシル)エステルナトリウム塩を340g加え、マット剤としてポリメチルメタアクリレート(平均粒径約0.4μ)を1.7kg、塩化ナトリウムを3.4kg加え更にグリオキザールを1.1kg、ムクロル酸を540g加え、水にて1000ℓ化上げて保護膜塗布液P-2を調製した。

(保護膜塗布液P-3の調製)

各試料を単独で下記処方による現像液および定着液をセットした小西六写真工業製自動現像機GR-27を使用し、下記現像液および定着液を処理されるフィルムの1m²当たり400ml補充しながら試料フィルムを150m¹処理した。このランニング処理前後における処理フィルム自身の感度変化とコントラスト変化をランニング安定性として評価した。

尚現像処理条件は次の通りである。

(現像処理条件)

(工程)	(温度)	(時間)
現像	28℃	30秒
定着	28℃	約20秒
水洗	常温	約20秒

結果を表-1に示す。

(現像液処方)

(組成A)

「純水(イオン交換水)	150ml
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	2g
ジエチレングリコール	50g
亜硫酸カリウム(55% v/v水溶液)	100ml

炭酸カリウム	50g	硫酸	6g
ハイドロキノン	15g	クエン酸ナトリウム・2水塩	2g
5-メチルベンゾトリアゾール	200mg	酢酸(90% v/v水溶液)	13.6ml
1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール	30mg	(組成B)	
水酸化カリウム 使用液のpHを10.4にする量		「純水(イオン交換水)	17ml
臭化カリウム	4.5g	硫酸(50% v/v水溶液)	4.7g
(組成B)		硫酸アルミニウム	
「純水(イオン交換水)	3ml	「(Al ₂ O ₃ 換算含有量が8.1% v/vの水溶液)	26.5g
ジエチレングリコール	50g	定着液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	25mg	Bの順に溶かし、1lに仕上げて用いた。	
酢酸(90%水溶液)	0.3ml	この定着液のpHは約4.3であった。	
S-ニトロインダゾール	110mg		
「1-フェニル-3-ピラゾリドン	500mg		
現像液の使用時に水500ml中に上記組成A、組成Bの順に溶かし、1lに仕上げて用いた。			
(定着液組成)			
(組成A)			
「チオ硫酸アンモニウム(72.5% v/v水溶液)240ml			
亜硫酸ナトリウム	17g		
酢酸ナトリウム・3水塩	6.5g		

以下余白

表一

評価資料	塗布液の組み合せ					塗布量 (II-2)又は(II-18)	例示化合物 (II-2)	ランニング前後 コントラスト変化		
	パッキング層	乳剤サイド層	パッキング層	乳剤サイド層	ランニング前後変化			ランニング前	ランニング後	
	BC下層	BC保護層	乳剤層	BC下層	BC保護層	乳剤層	度変化	ランニング前	ランニング後	
No.1 B-2 P 2 F 2 P-1	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	+0.01	5.4	5.3		
No.2 B-1 P 2 F 2 P-1	(II-18) 15mg/ml	ナシ	ナシ	ナシ	ナシ	±0	5.5	5.3		
No.3 B-2 P 2 F 3 P-1	ナシ	ナシ	ナシ	アリ	+0.10	11.5	8.5			
No.4 B-2 P 2 F 1 P-1	ナシ	ナシ	(II-2) 9.4mg/ml	アリ	+0.08	11.0	8.0			
(本発明)No.5 B-3 P 2 F 3 P-1	(II-2) 9.4mg/ml	ナシ	ナシ	アリ	+0.02	11.5	11.0			
(〃)No.6 B-3 P 2 F 1 P-1	(II-2) 9.4mg/ml	ナシ	(II-2) 9.4mg/ml	アリ	+0.01	11.0	10.5			
(〃)No.7 B-1 P 2 F 3 P-1	(II-18) 15mg/ml	ナシ	ナシ	アリ	+0.02	11.5	11.3			
(〃)No.8 B-1 P 2 F 1 P-1	(II-18) 15mg/ml	ナシ	(II-2) 9.4mg/ml	アリ	±0	11.0	11.0			
(〃)No.9 B-2 P 3 F 1 P-1	ナシ	(II-18) 15mg/ml	(II-2) 9.4mg/ml	アリ	+0.01	11.0	11.0			

表-1において感度の評価は、高圧水銀灯光線を用いて常法に従って階段露光を与えて、現像処理後、画像濃度2.5を得るに必要な光量の逆数の対数値を感度として表わし、感度変化は、ランニング処理前後における感度の差を示す。又、コントラストとは、画像濃度1.0から2.0に変化させるに要する光量の逆数の対数値を示し、大なる程、コントラストが高い。

表-1の結果から解る如く、本発明外のテトラブリウム化合物を含有した感材はコントラストが高いが自身のランニングによって、感度変化とともにコントラストも劣化している。

本発明の感様を用いることでこの高コントラストと感度が自身のランニングによっても損われないことが解る。更に、本発明の化合物(II-2)、(II-18)はバッキング層に含有される感様でのみこの効果が発現していることが解る。

【発明の効果】

本発明によるハロゲン化銀写真感光材料は、高コントラストを有し、かつ長期間処理液を補充し

ながら処理を継続するいわゆるランニングを行った場合にも感光度、コントラストの変化が極めて少ないので、安定した特性を有している。

出所人 小西六写真工業株式会社